

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-185757

(43)Date of publication of application : 27.07.1993

(51)Int.Cl.

B41M 5/40

(21)Application number : 04-004835

(71)Applicant : DAINIPPON INK & CHEM INC

(22)Date of filing : 14.01.1992

(72)Inventor : TANAKA KAZUYOSHI
HASHIMOTO YUTAKA
KAMEI MASAYUKI

(54) THERMAL TRANSFER MATERIAL AND TREATING AGENT THEREFOR

(57)Abstract:

PURPOSE: To remove generation of sticking in heating by a method wherein an ink layer is provided on an upper surface of a base film, and a coating layer which contains synthetic resin having a fluorinated alkyl group and a polyorganosiloxyl group is provided onto a lower surface thereof.

CONSTITUTION: A coating solution is prepared by dissolving or dispersing a sublimate transferrable dye and a binder resin in a suitable solvent. An ink layer is formed by coating and drying the coating solution on an upper surface of a base film of a plastic film, condenser paper, or the like. An application solution is prepared by dissolving a synthetic resin having a fluorinated alkyl group and a polyorganosiloxyl group in a suitable solvent. A synthetic resin coated layer is formed by applying and drying the application solution on an opposed surface of the base film to which the ink layer is provided, and a thermal transfer material is obtained. There is a copolymer of a fluorinated alkyl group-containing ethylene unsaturated monomer and a polyorganosiloxyl group-containing ethylene unsaturated monomer as an appropriate example of synthetic resin composing the synthetic resin-coated layer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

06.01.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3209281

[Date of registration]

13.07.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Thermal-ink-transfer-printing material characterized by adding the synthetic resin which has a fluorination alkyl group and a polyorgano siloxyl radical in said synthetic-resin layer in the thermal-ink-transfer-printing material which consists of a synthetic-resin enveloping layer prepared in the ink layer and this film underside which were established in the base film and this film top face.

[Claim 2] Thermal-ink-transfer-printing material according to claim 1 whose synthetic resin is the synthetic resin which has a fluorination alkyl group, a polyorgano siloxyl radical, and a polyoxyalkylene group.

[Claim 3] Thermal-ink-transfer-printing material according to claim 1 whose synthetic resin is the synthetic resin which has a fluorination alkyl group, a polyorgano siloxyl radical, a polyoxyalkylene group, and an alkyl group.

[Claim 4] Thermal-ink-transfer-printing material according to claim 3 whose alkyl group is a branched alkyl group.

[Claim 5] The processing agent for thermal-ink-transfer-printing material which consists of a copolymer which comes to carry out a polymerization by using a fluorination alkyl group content ethylenic unsaturated monomer (A) and a polyorgano siloxyl group containing ethylenic unsaturated monomer (B) as an indispensable component.

[Claim 6] The processing agent for thermal-ink-transfer-printing material according to claim 5 whose copolymers are said monomer (A), and a monomer (B) and a copolymer with a polyoxyalkylene group content ethylenic unsaturated monomer (C) [claim 7] The processing agent for thermal-ink-transfer-printing material according to claim 5 whose copolymers are a monomer (B), and a monomer (C) and a copolymer with an alkyl group content ethylenic unsaturated monomer (D). [said monomer (A), and]

[Claim 8] The backing agent for thermal-ink-transfer-printing material which consists of a copolymer according to claim 5.

[Translation done.]

BEST AVAILABLE COPY*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]**[0001]**

[Industrial Application] This invention relates to the new thermal-ink-transfer-printing material and the processing agent for thermal-ink-transfer-printing material which are used by the recording method which imprints color material (sensible-heat ink) by heat impression.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, the record approach which information processing system was developed by versatility and was suitable for each information processing system, and equipment are developed and adopted with rapid development of an information industry. The thermal recording approach has lightweight and compact equipment to be used as one of such the record approaches, there is no noise, it is excellent also in operability and maintainability, and colorization is also easy noise and it is used widely recently.

[0003] Although this thermal-ink-transfer-printing material has generally formed the hot printing layer in one field of a base material, the hot printing layer is heated selectively at the thermal head of thermal-transfer-recording equipment, melting or by being made to soften, hot printing is selectively carried out to the recording paper, it has in it, and record of printing etc. is performed. Using the thermal head of the thermal-transfer-recording equipment which carried out projection formation of the heating unit which should more specifically make the side face which should carry out phase opposite with the recording paper as it is flat, and should meet the predetermined part of the flat side face crosswise [of thermal-ink-transfer-printing material], the heating unit is contacted to said thermal-ink-transfer-printing material, and the hot-printing layer of this thermal-ink-transfer-printing material is fused or softened, and hot printing of this is carried out to the recording paper, it has it in it, and record of printing to the recording paper etc. is performed.

[0004] By the way, in order for the demand to high-definition-izing and high-speed-izing of printing to deepen and to fill such a demand recently, to imprint a dot pattern with high resolution to very short time amount is needed. In order to make area of each dot small in order to obtain a dot pattern with high resolution, and to imprint for a short time (1) Although approaches, such as making thin (3) base films used as the ink layer which used (2) low-melt point point or the low-temperature sublimability color which raises the temperature of a thermal head, and raising thermal conductivity, can be considered The approach of (2) is the point of the stability of an ink layer, and the dependability of printing, the approach of (3) has a problem in respect of the reinforcement of a film, or Siwa generating, respectively, and it can become an effective means to raise the temperature of the thermal head which is the approach of (1). Moreover, when dot area is made small, to raise the temperature of a thermal head is needed from the point of the effective thermal efficiency per area.

[0005] Thus, although it is necessary to raise the temperature of a thermal head from both sides of improvement in the speed and high-definition-izing to 300-400 degrees C generally, in this temperature, the phenomenon which a base sheet welds to a thermal head in the case of printing, and the so-called sticking occur, thermal-ink-transfer-printing material may become transit impossible, or when excessive, a base sheet may fracture from a sticking part.

[0006] The method of avoiding sticking and preparing a heat-resistant protective layer in the tooth back of a base sheet is proposed. For example On a front face, ** As a metal layer or an antifriction layer How (JP,57-129789,A) to prepare the resin layer which added the surfactant of a solid-state or a semisolid etc. in the approach (JP,55-7467,A) ** ordinary temperature which prepares heat-resistant-resin layers, such as approach (JP,57-74195,A) ** silicone which prepares a silicon oxide layer, and epoxy, Or there is a method

BEST AVAILABLE COPY

(JP,56-155794,A) of preparing the layer which made ** slippage inorganic pigment contain in a heat-resistant-resin layer etc.

[0007] however -- the approach of the above-mentioned ** - ** -- high [, such as vacuum evaporation,] -- do not need a price process, or the heat energy for heat curing is not great, do not spend long duration for obtaining sufficient thermal resistance, transit of the thermal-ink-transfer-printing sheet in the case of printing is not smooth, or some which added lubricant have adhesion of the muck to a stamp means, or since distribution of a pigment is not good, there is a fault, like printing becomes indistinct.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Moreover, the object of this invention has resolution in providing with the processing agent for thermal-ink-transfer-printing material the thermal-ink-transfer-printing material list which can carry out printing which was highly excellent in image quality to stability at high speed, without solving such a problem and the welding and the transit failure of a head and a film arising at the time of heating by the elevated-temperature thermal head.

[0009]

[Means for Solving the Problem] That the fault of the conventional technique like the above should be solved, wholeheartedly, as a result of research, the object of this invention discovers that the trouble like the above is solvable, and came to complete this invention by adding the synthetic resin which has a fluorination alkyl group and a polyorgano siloxyl radical in the synthetic-resin enveloping layer prepared in the base film underside of thermal-ink-transfer-printing material.

[0010] That is, this invention relates to the processing agent for thermal-ink-transfer-printing material which consists of thermal-ink-transfer-printing material characterized by adding the synthetic resin which has a fluorination alkyl group and a polyorgano siloxyl radical in said synthetic-resin layer, and synthetic resin which has a fluorination alkyl group and a polyorgano siloxyl radical in the thermal-ink-transfer-printing material which consists of a synthetic-resin enveloping layer prepared in the ink layer and this film underside which were established in the base film and this film top face.

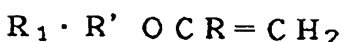
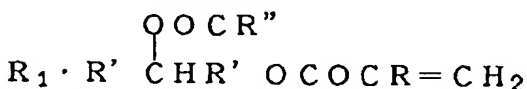
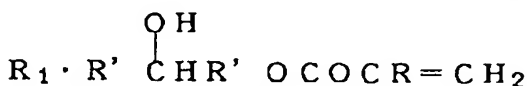
[0011] As a fluorination alkyl group content ethylenic unsaturated monomer (A) concerning this invention, although each thing of well-known common use can use it, the acrylate which has a fluorination aliphatic series radical, for example (meta), vinyl ester, vinyl ether, malate, fumarate, an alpha olefin, etc. can be mentioned. In addition, acrylate (meta) shall name methacrylate, acrylate, and fluoro acrylate generically.

[0012] Any are sufficient, although the perfluoroalkyl radical or perfluoro alkenyl radical of the carbon atomic numbers 3-21 was mentioned as a fluorination aliphatic series radical of a monomer (A) and the shape of a straight chain, the letter of branching, annular, or these were combined. Furthermore, a fluorination aliphatic series radical is not cared about even if an oxygen atom or a nitrogen atom intervenes into the principal chain.

[0013] The following general formulas can show a fluorination alkyl group content ethylenic unsaturated monomer (A), for example.

[0014]

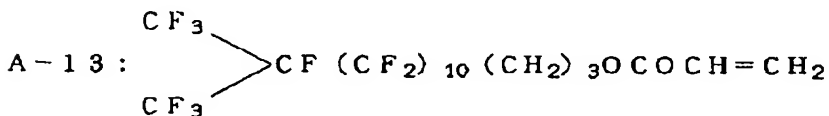
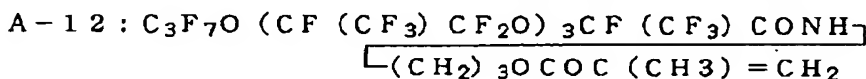
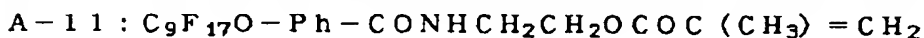
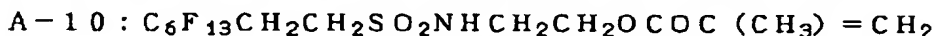
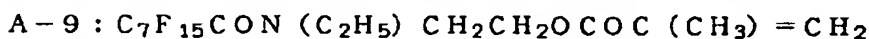
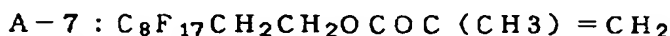
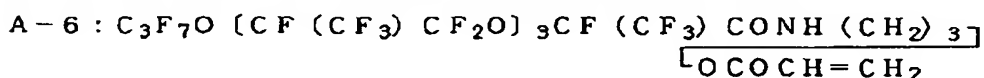
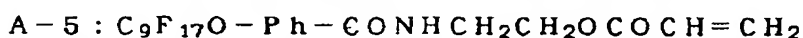
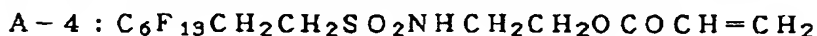
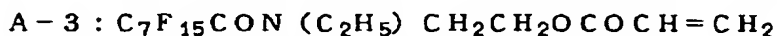
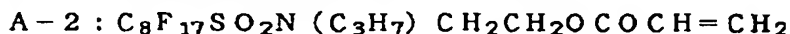
[Formula 1]



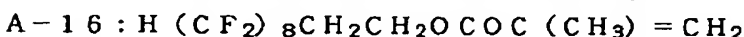
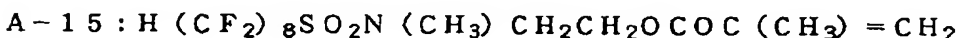
[0015] [-- however, R1 shows the perfluoroalkyl radical of the carbon atomic numbers 3-21, R shows a hydrogen atom or a methyl group, R' shows the alkylene group of the carbon atomic numbers 1-10, R" shows a hydrogen atom or the alkyl group of 1-10, and Ph shows a phenyl group.] As such a monomer (A), the thing like a degree is specifically mentioned.

[0016]

[Formula 2]



A-14 :

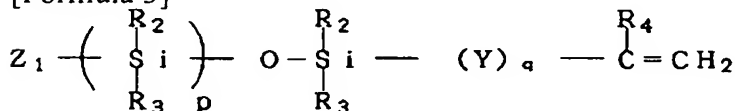


[0017] Moreover, as these monomers (A), a perfluoroalkyl radical is contained as a fluorination alkyl group, and 10 - 70% of the weight of a fluorination alkyl group content ethylenic unsaturated monomer has a fluorine atom content desirable five to 80% of the weight especially.

[0018] Although each thing of well-known common use can use the polyorgano siloxyl group containing ethylenic unsaturated monomer (B) concerning this invention, if a vinyl group, an acryloyl radical, a methacryloyl radical, or a fluoro acryloyl radical is connected with the piece end or both ends of polysiloxanes through a divalent connection radical, any are sufficient as it, for example, it is specifically shown by the following general formulas, for example.

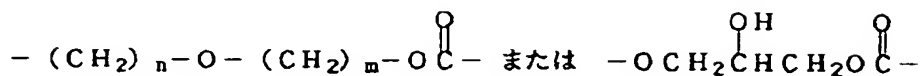
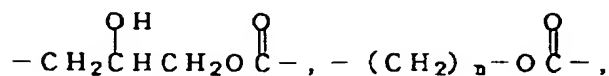
[0019]

[Formula 3]



[0020] Even if they are the same, you may differ, and for every siloxane unit, even if the same, you may differ, and R2 and R3 are the alkyl groups or phenyl groups of carbon numbers 1-20 among [type, p is the integer of 3-520, q is 0 or 1, Y is a divalent connection radical, and it is [0021].

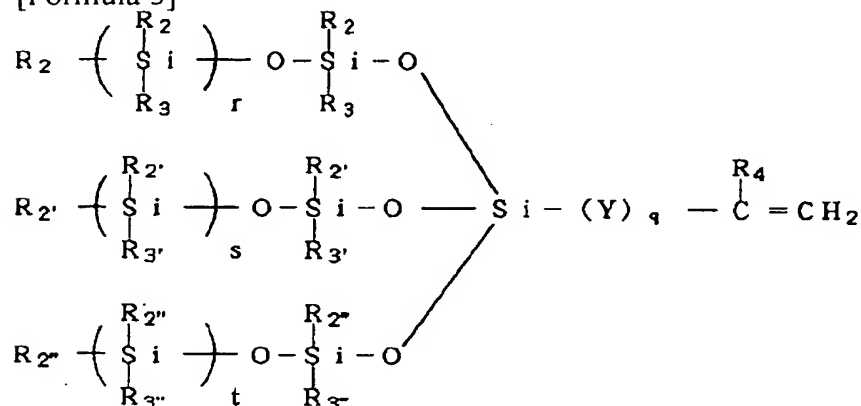
[Formula 4]



〔但し、 n 、 m は2～6の整数である。〕であり、 R_4 は水素原子、メチル基またはフッ素原子であり、 Z_1 はメチル基、フェニル基、または $\text{CH}_2=\text{C}-(Y)_q-$ である。〕にて表わされる化合物、

[0022] Or a general formula [0023]

[Formula 5]



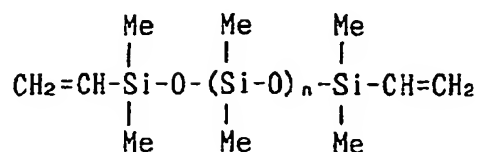
[0024] [-- a formula -- inside -- R -- two -- ' -- R -- two -- " -- R -- three -- ' -- R -- three -- " -- a carbon number -- one - 20 -- an alkyl group -- or -- a phenyl group -- it is -- these -- being the same -- even when -- differing -- **** -- moreover -- a siloxane -- a unit -- every -- being the same -- even when -- differing -- **** -- r -- s -- t -- one - 20 -- an integer -- it is -- these -- being the same -- even when -- differing -- **** -- Y , q , R_2 , R_3 , and R_4 -- the above and this meaning -- it is .] The compound expressed by being alike is mentioned.

[0025] The thing like a less or equal is illustrated as a more concrete thing of the polydimethyl siloxyl radical content ethylenic unsaturated monomer of the monomers (C).

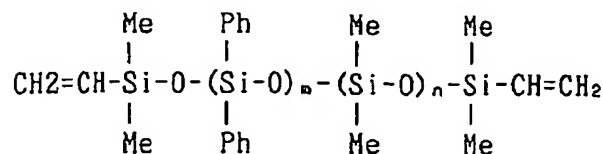
[0026]

[Formula 6]

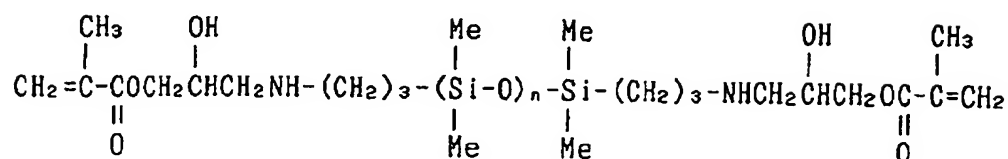
B - 1 :



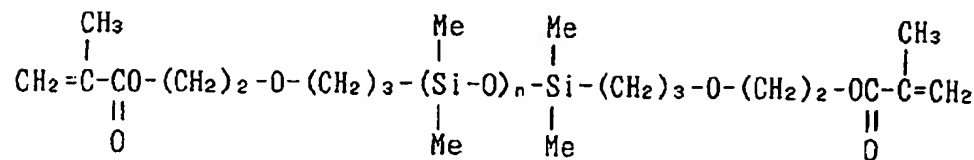
B - 2 :



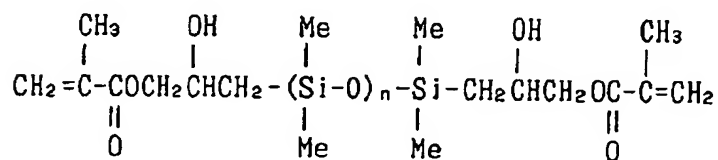
B - 3 :



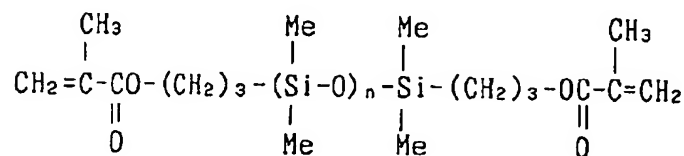
B - 4 :



B - 5 :



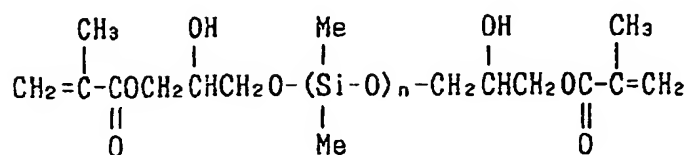
B - 6 :



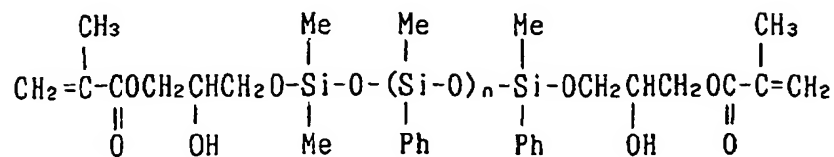
[0027]

[Formula 7]

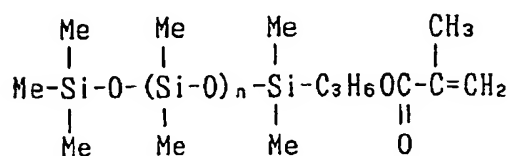
B - 7 :



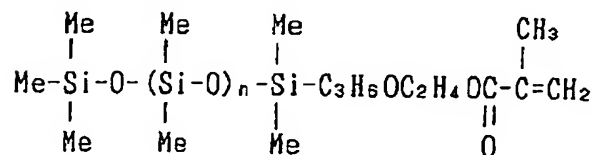
B - 8 :



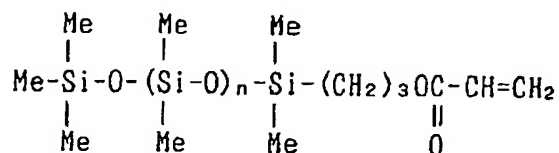
B - 9 :



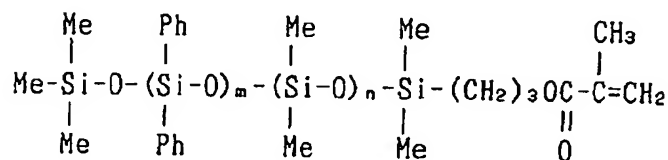
B - 10 :



B - 11 :



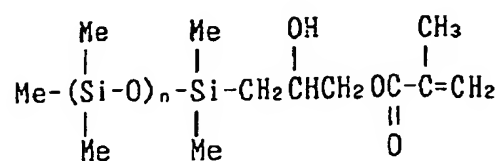
B - 12 :



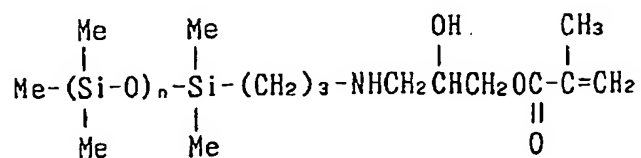
[0028]

[Formula 8]

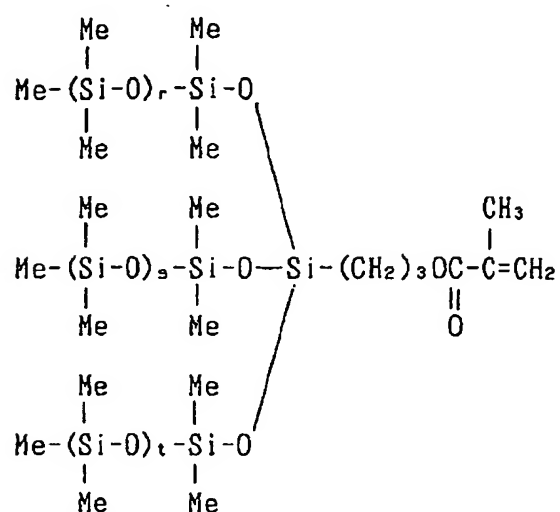
B - 13 :



B - 14 :



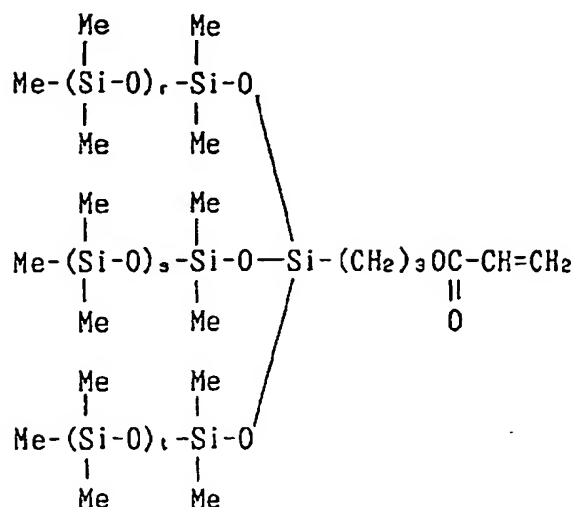
B - 15 :



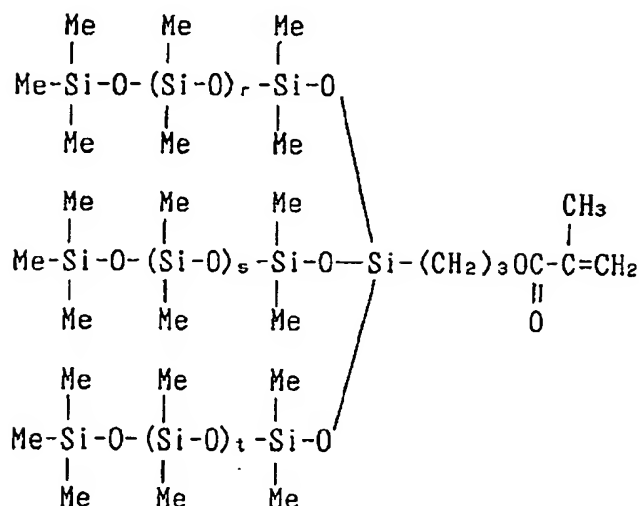
[0029]

[Formula 9]

B - 16 :



B - 17 :



[0030] However, Me and Ph express a methyl group and a phenyl group, respectively. As these monomers (B), although methacryloyl radical fluoro acryloyl a vinyl group, an acryloyl radical, or a radical is possible, since the acryloyl radical or methacryloyl radical in a point of polymerization reaction nature is excellent, especially the thing containing these is desirable.

[0031] this invention -- thermal ink transfer printing -- material -- ** -- processing -- an agent -- it can set -- a copolymer -- a polymerization -- a rate -- especially -- restricting -- not having -- although -- usually -- a monomer -- (-- A --) -- 100 -- weight -- the section -- per -- a monomer -- (-- B --) -- ten - 150 -- weight -- the section -- inside -- **** -- obtaining -- having -- a copolymer -- thermal resistance -- and -- thermal ink transfer printing -- a ribbon -- transit -- the time -- slippage -- excelling -- a point -- especially -- 30 - 100 -- weight -- the section -- it is -- things -- being desirable .

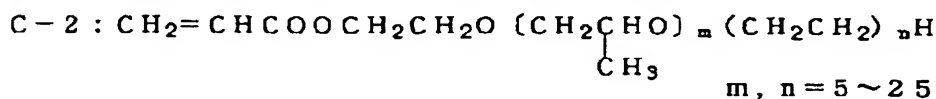
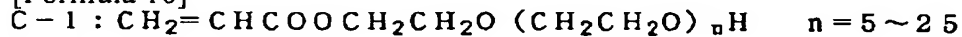
[0032] Although the processing agent for thermal-ink-transfer-printing material of this invention may be the copolymer of a monomer (A) and a monomer (B), in order to make more more than the copolymer which turns into a monomer (A) from (B) into altitude leveling nature at the time of spreading to the base film which is a base material, its copolymer to which the polymerization of the polyoxyalkylene group content ethylenic unsaturated monomer (C) is used together and carried out with said monomer (A) and monomer (B) is desirable. although especially the copolymerization rate of a monomer (C) is not restricted -- per (Monomer A) 100 weight section -- **** for the usual 50 - 200 weight sections -- things are desirable.

[0033] The polyoxyalkylene group content ethylenic unsaturated monomer concerning this invention is a monomer which has an ethylene nature partial saturation double bond simulataneously at the both ends or

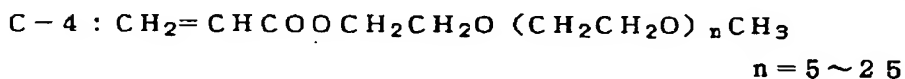
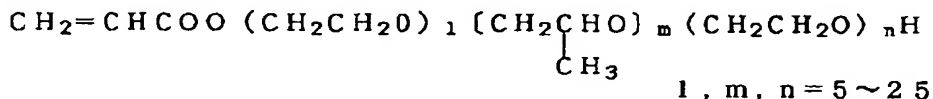
the piece end of a nonionic radical, for example, the monomer which has an ethylene nature partial saturation double bond simulataneously at a polyoxyalkylene group, both ends, or the piece end is illustrated.

[0034]

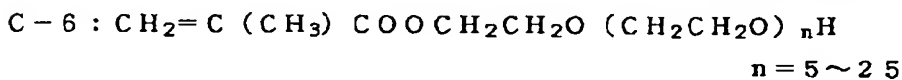
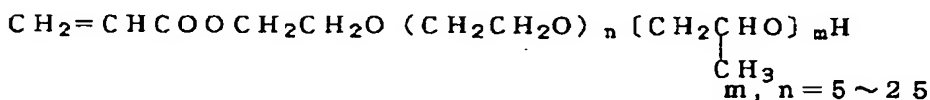
[Formula 10]



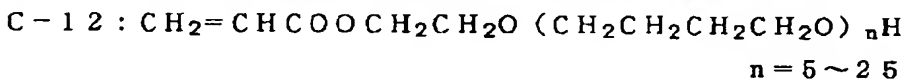
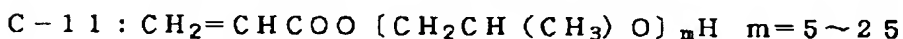
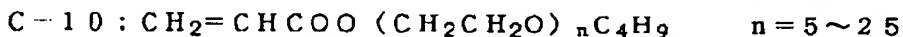
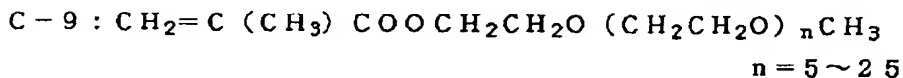
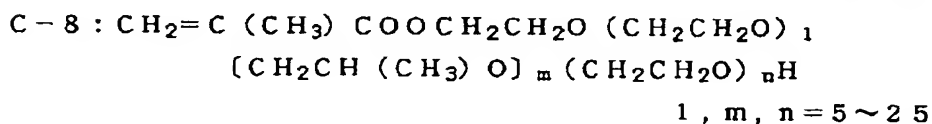
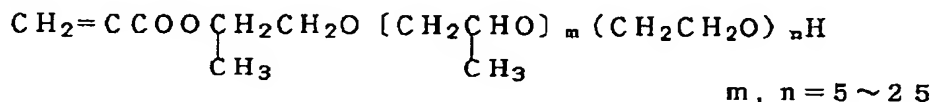
C-3:



C-5:

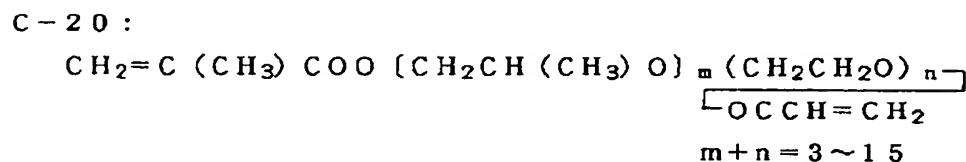
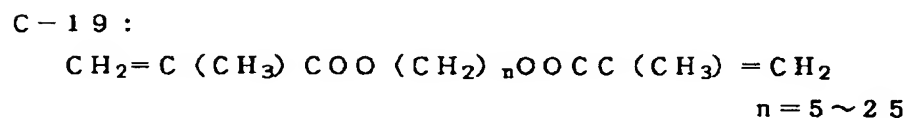
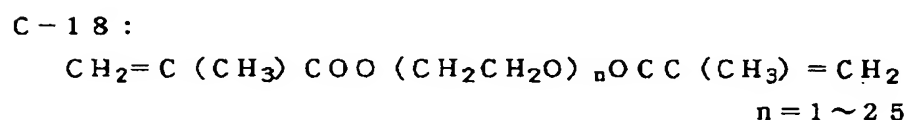
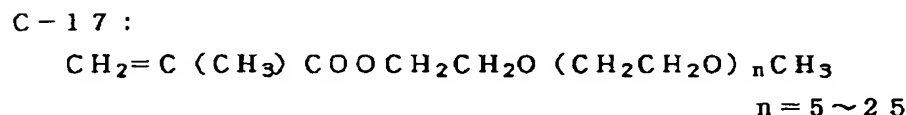
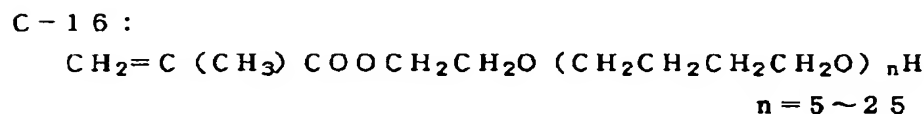
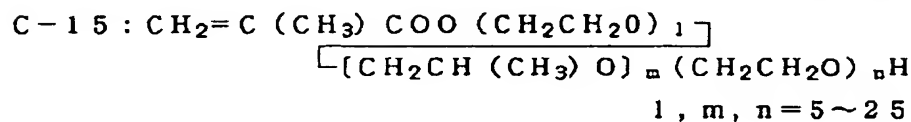
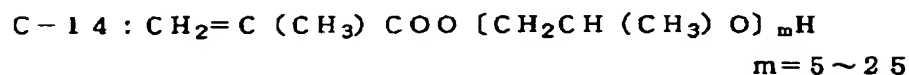
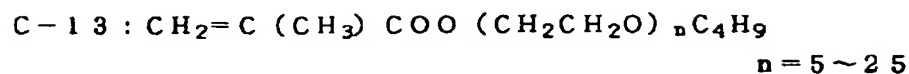


C-7:



[0035]

[Formula 11]



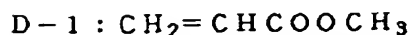
[0036] Moreover, the copolymer used for the thermal-ink-transfer-printing material of this invention is desirable from ***** being good and the workability at the time of the time amount compaction at the time of thermal-ink-transfer-printing material manufacture and spreading to a base film improving, since the copolymer which used together the alkyl group content ethylenic unsaturated monomer (D) with this monomer (A) and (B) further, and carries out a polymerization serves as low foamability more, and making more advanced leveling nature discover.

[0037] The alkyl group content ethylenic unsaturated monomers (D) said here are an alkyl group and a monomer which has an ethylene nature partial saturation double bond simulataneously, and the alkyl group may take which structure which combined the shape of a straight chain, the letter of branching, annular, or them.

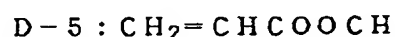
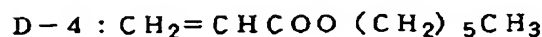
[0038] As such a monomer, the alkyl (meta) acrylate of the carbon atomic numbers 1-30 like a degree is mentioned, for example.

[0039]

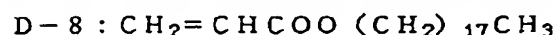
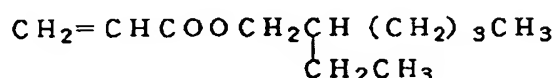
[Formula 12]



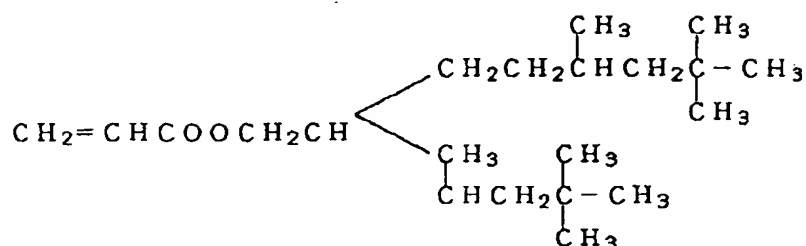
D-3 :



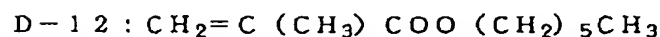
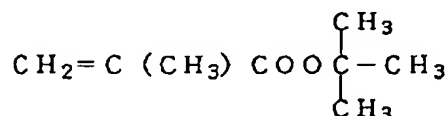
D-6 :



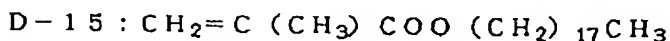
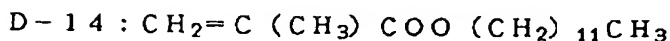
D-9 :



D-11 :



D-13 :



[0040] As these monomers (D), the ethylenic unsaturated monomer containing the alkyl group of the carbon atomic numbers 8-12 is desirable, and especially the ethylenic unsaturated monomer that contains the alkyl group of the letter of branching especially is desirable.

[0041] the point that excel in the thermal resistance of a synthetic-resin enveloping layer also in the usual 100 - 250 weight section, and sufficient low foamability is acquired per (Monomer A) 100 weight section although especially the copolymer rate of a monomer (D) is not restricted -- **** for the 150 - 220 weight sections -- things are desirable.

[0042] when obtaining the thermal-ink-transfer-printing material which does so the effectiveness which was markedly alike and was excellent in all points, it is desirable to use the processing agent for thermal-ink-transfer-printing material which consists of plural copolymers to which the polymerization of two or more sorts of components of the quarterpolymer which carried out the polymerization, using - (D) for all, or these (monomers A) monomer (A) - (D) is altogether carried out using the component of two or more sorts or

arbitration.

[0043] The processing agent for thermal-ink-transfer-printing material of this invention said monomer (A), (B), (C), and (D) A bulk polymerization, Although the approach of well-known common use of solution polymerization, a suspension polymerization, an emulsion polymerization, etc. can be applied and especially a polymerization method is not limited Since the processing agent for thermal-ink-transfer-printing material which the solution polymerization method make this monomer (A), (B), (C), and (D) copolymerize using a radical initiator, a photosensitizer, and a chain transfer agent if needed in an organic solvent makes the object may be manufactured directly, it is desirable also especially in a manufacturing method. Thus, as for the copolymer obtained, it is desirable to usually have the weight average molecular weight of 5000-100000 by polystyrene conversion also in 1000 or more.

[0044] On the occasion of copolymerization, as a radical initiator used if needed Azobisisobutyronitril, azobisiso valeronitrile, benzoyl peroxide, potassium persulfate, ammonium persulfate, etc. as a photosensitizer For example, a benzophenone, an acetophenone, a benzoin, 1-hydroxy cyclohexyl phenyl ketone, 2-hydroxy-2-methyl-1-phenyl-1-ON etc. is mentioned, for example for lauryl mercaptan, dodecyl mercaptan, thioglycolic acid octyl, perfluoro octyl ethyl mercaptan, etc. as a chain transfer agent.

[0045] As a solvent, methyl alcohol, ethyl alcohol, isopropyl alcohol, Butyl alcohol, ethylene glycol monoethyl ether, ethylene glycol dibutyl ether, Alcohols, such as propylene glycol monomethyl ether and propylene glycol diethylether, Ketones, such as an acetone, a methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, and a cyclohexanone Ether, such as wood ether and the methylethyl ether, methyl acetate, Ester, such as ethyl acetate and butyl acetate, chloroform, dichloroethane, Aromatic hydrocarbon, such as aliphatic hydrocarbon, such as chlorine-based solvents, such as perchloroethylene and a carbon tetrachloride, a hexane, a heptane, an octane, TAPEN, and kerosine, toluene, a xylene, and benzene, is mentioned.

[0046] As a base film used for this invention, conventionally, a well-known base film is used as it is, it is not restricted especially, and a film with a thickness [of polyester (for example, polyethylene terephthalate), a polyamide, a polycarbonate, cellulose ester nylon, a polyether, polyacetal, polyolefine, polyimide, polyphenylene sulfide, polypropylene, polysulfone, a fluorine polymer, a condenser paper, glassine, etc.] of 1-50 micrometers is mentioned.

[0047] As an ink layer prepared in a base film top face, what has a conventionally well-known thermofusion nature ink layer, conventionally well-known heat sublimability ink ****, etc. is used as it is, and is not restricted especially, for example.

[0048] A thermofusion nature ink layer prepares for one front face of the base film like the above-mentioned the ink for sensible-heat melting imprint stratification which consists of a wax containing the coloring agent like a color or a pigment, and is obtained by forming the sensible-heat melting imprint layer which consists of this ink.

[0049] This ink uses waxes with the suitable melting point, for example, paraffin wax, a micro crystallin wax, carnauba wax, an urethane system wax, etc. as a binder, blends coloring agents, such as carbon black, and various kinds of colors, a pigment, and comes to distribute.

[0050] Moreover, it is also related with a heat sublimability ink layer, and is obtained by dissolving or distributing the color and binder resin of a well-known approach, i.e., sublimation imprint nature, in a suitable solvent, preparing coating liquid, applying this coating liquid to one field of said base film, drying on one front face of the base film like the above-mentioned, and forming a sensible-heat sublimation imprint layer in it conventionally. As a color useful to formation of such a sensible-heat sublimation imprint layer, each sublimability color currently conventionally used for the sensible-heat sublimation imprint film can be used. Specifically, a disperse dye, basic dye, an oil color, etc. are used. Moreover, as binder resin used with the above-mentioned color, each conventionally well-known binder resin can use it for such an object. Usually, thermal resistance is high and what does not bar shift of a color when moreover heated is chosen. For example, polyamide system resin, polyester system resin, an epoxy resin, polyurethane resin, Vinyl system resin, such as Pori acrylic resin and a polyvinyl pyrrolidone, cellulose type resin, polyvinyl alcohol system resin, petroleum system resin, novolak mold phenol resin, polystyrene system resin, polyolefine system resin, etc. are used.

[0051] Although any of addition ink layer independent [on the synthetic-resin enveloping layer independence under a base film, the ink layer on the top face of a base film and both the layers of a synthetic-resin enveloping layer at the bottom, and the top face of a base film] are sufficient as the processing agent for thermal-ink-transfer-printing material of this invention, its addition gestalt of said two persons is desirable.

[0052] The processing agent for thermal-ink-transfer-printing material of this invention can raise further the

dispersibility of the leveling nature at the time of the coating to a base film, a pigment, or a color, and the slipping nature between the detail paper in the case of printing, and an ink ribbon as compared with the former the above-mentioned wax for binders and per [0.1] resin 100 weight section for binders - 30 weight sections, and by carrying out 0.5-10 weight section addition preferably.

[0053] As a heat-resistant protective coat used for this invention, each synthetic resin, such as conventionally well-known silicone resin, an epoxy resin, melamine resin, phenol resin, fluororesin, polyimide resin, and a nitrocellulose, can use it. Of course, synthetic resin may be two or more sorts of mixture which is different even when it is independent. What is necessary is for a heat-resistant protective coat to be the thing which is represented by the copolymer which used an above-mentioned fluorination alkyl group content ethylenic unsaturated monomer (A) and an above-mentioned polyorgano siloxyl group containing ethylenic unsaturated monomer (B) as the indispensable component and which added the synthetic resin which has a fluorination alkyl group and a polyorgano siloxyl radical, and to constitute it in the synthetic resin for making it form, and just to prepare it in a base film so that it may become a thin film. Of course, this copolymer may be prepared so that it might be constituted as a principal component and may become a thin film.

[0054] This thin film applies to a base film the varnish which uses the resin like **** as a principal component, heats it, and is formed, or those films are formed in a base film as a lamination. As for the addition of the processing agent for thermal-ink-transfer-printing material of this invention, it is desirable to carry out 0.1-50 weight section addition to the synthetic-resin 100 weight section which is a principal component, and it is desirable especially to carry out 0.5-20 weight section addition in that it excels in the thermal resistance of the heat-resistant protective coat obtained especially, slippage, un-blocking nature, and leveling nature. Even if the heat-resistant protective coat obtained in this way does not have blocking nature and the exoergic temperature of a thermal head becomes more than the softening temperature of a base film, it does not soften, or even if it carries out softening fusion, it has the property which it is hard to weld to a thermal head.

[0055] The thermal-ink-transfer-printing material of this invention can be used in configurations of arbitration, such as the shape of a typewriter ribbon, and the wide shape of a tape like a line printer.

[0056]

[Example] Next, an example and the example of a comparison explain this invention to a detail further. However, the range of this invention is not limited at all by the following example.

[the example of reference] -- the typical approach for manufacturing the copolymer of this invention in this example -- the duality of a perfluoroalkyl compound and polydimethyl siloxyl radical content piece end methacrylate (molecular weight 5000) -- the example of a copolymer explains.

[0057] In a glass reaction container (500ml of content volume), $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ (A-2) 61g, Polydimethyl siloxyl radical content piece end methacrylate [molecular weight (it abbreviates to M.W. hereafter) 5000 (B-9)] 33g and isopropyl alcohol (it abbreviates to IPA hereafter) 400g are put in, temperature up is carried out to 50 degrees C, stirring under nitrogen-gas-atmosphere mind, and the inside of a system is made into homogeneity. Next, lauryl mercaptan 6.0g and azobisisobutyronitril 3.0g are added, temperature up is performed to 75 degrees C in 30 minutes, and a copolymerization reaction is carried out at this temperature for 7 hours. The nonvolatile matter of the obtained copolymer was 20.1 % of the weight. The polystyrene conversion molecular weight by the gel PAMI nation chromatograph of this copolymer was $M_w=9000$. (Let this copolymer be a copolymer 1.) Each copolymer was hereafter obtained for the monomer shown in the 1st table and the 2nd table like **** for the specified quantity, and the above. Various monomers (A) The copolymer solution as well as a copolymer 1 was obtained except having used - (D) at a rate shown in the 1st table and the 2nd table. IPA was added further if needed and it adjusted to 20 % of the weight of nonvolatile matters. The result of the determination of molecular weight of these polymers was described in the 1st table and the 2nd table. These copolymers are used as processing material for thermal-ink-transfer-printing material.

[0058]

[A table 1]

第 1 表

参考例	共 重 合 体 組 成	共重合体の重量 平均分子量 (M _w)	共重合体 の番号
1	A-2/B-9 (M. W. 5000) =65/35	8 0 0 0	1
2	A-2/B-9 (M. W. 5000)/C-9 =40/20/40	1 0 0 0 0	2
3	A-2/B-9 (M. W. 5000)/C-9/D-6 =20/10/30/40	1 3 0 0 0	3
4	A-2/B-9 (M. W. 5000)/C-9/C-18/D-6 =20/10/25/5/40	1 6 0 0 0	4

[0059]

[A table 2]

第 2 表

参考例	共 重 合 体 組 成	共重合体の重量 平均分子量 (Mw)	共重合体 の番号
5	A-1/B-10 (M. W. 2000) =70/30	7 5 0 0	5
6	A-6/B-4 (M. W. 2000)/C-1 =50/10/40	1 1 0 0 0	6
7	A-13/B-2 (M. W. 5000)/C-10 =40/15/45	1 3 0 0 0	7
8	A-2/B-9 (M. W. 5000)/C-6/D-11 =20/10/40/30	9 5 0 0	8
9	A-1/B-1 (M. W. 5000)/B-9 (M. W. 1000)/C-2/D-7 =25/5/10/30/30	1 5 0 0 0	9
10	A-12/B-15 (M. W. 2000)/C-14/D-5/D-14 =30/10/20/20/15	1 4 0 0 0	10
11	A-2/B-9 (M. W. 5000)/C-17/C-18/D-6/D-10 =20/10/25/5/35/5	1 8 0 0 0	11

[0060] The thermal-ink-transfer-printing nature ink constituent which has the following presentation was applied to the top face of polyester film with an example 1 thickness of 9 micrometers, it dried and the ink layer with a thickness of 4 micrometers was obtained.

[0061]

(Component) (weight section)

Carnauba wax 20 Paraffin wax (melting point of 65 degrees C) 30 An oxidation wax 10 Vaseline 10 Carbon black The thermal-ink-transfer-printing material which applies to the underside of the aforementioned polyester film the resin constituent which has the following presentation, dries on it 20 occasion, and has a heat-resistant protective layer with a thickness of 1 micrometer was obtained.

[0062]

(Component) (weight section)

Ethyl cellulose 10 A copolymer 1 0.5 Toluene 40 Ethanol Replaced with two to 30 example 4 copolymer 1, and copolymers 2-4 were added to the heat-resistant protective layer, respectively, and also thermal-ink-transfer-printing material was obtained like the example 1.

[0063] In addition, the processing agent of an example 2 was excellent in leveling compared with it of an example 1. The processing agent of an example 3 was further excellent in leveling nature compared with it of an example 2, and excellent also in the bubble piece. The processing agent of an example 4 was more

excellent in leveling nature and bubble piece nature compared with it of an example 3.

Replaced with example 5 copolymer 1, and the copolymer 5 was added to the heat-resistant protective layer, and also thermal-ink-transfer-printing material was obtained like the example 1.

Replaced with example 6 copolymer 1, and the copolymer 9 was added to the heat-resistant protective layer, and also thermal-ink-transfer-printing material was obtained like the example 1. The processing agent used here was considerably excellent in leveling nature and bubble piece nature.

Replaced with example 7 copolymer 1, and the copolymer 11 was added to the heat-resistant protective layer, and also thermal-ink-transfer-printing material was obtained like the example 1. The processing agent used here was considerably excellent in leveling nature and bubble piece nature.

[0064] In addition, although thermal-ink-transfer-printing material was produced like [copolymers / 6, 7, 8, and 10] the above-mentioned example and the same trial was performed, the transfer picture in which any thermal-ink-transfer-printing material excelled it of an example 1, an EQC, or it was obtained.

Example of comparison 1 copolymer 1 was not added to a heat-resistant protective layer, and also thermal-ink-transfer-printing material was obtained like the example 1.

0.5 weight section addition of the copolymer 4 was carried out at both components of the ink layer in example 8 example 4, and a heat-resistant protective layer, and also thermal-ink-transfer-printing material was obtained like the example 1. The processing agent used here was considerably excellent in leveling nature and bubble piece nature.

[0065] Sticking of each thermal-ink-transfer-printing material obtained in these examples 1-8 and the example 1 of a comparison, the dirt under thermal-ink-transfer-printing material, and the visibility of a transfer picture were evaluated. The result is shown in the 3rd table. Sticking observed whether a heating head would drive smoothly, when it printed with the printing speed of 60cps using the thermal printer (PO-1000) by Texas Instruments, Inc.

[0066] After the dirt under [by the ink layer] thermal-ink-transfer-printing material left each thermal-ink-transfer-printing material by 50 degrees C and 100 g/cm² load for 10 hours, it was observed. In addition, the thermal-ink-transfer-printing material which a heat-resistant protective layer was not prepared, and also was obtained like the example 1 as an object for a comparison (blank) was used.

[0067] The visibility of a transfer picture observed the situation of a printing dot with the scanning electron microscope. Assessment was performed in accordance with the following criteria.

Thing:x with the indistinct thing:** printing dot which has a blot in a thing:O printing dot with a clear thing:O printing dot with a very clear printing dot a little [0068]

[A table 3]

第 3 表

	スティッキング	インキ層による 下面の汚れ	転写画像
実施例 1	な し	な し	○
2	な し	な し	○
3	な し	な し	○
4	な し	な し	◎
5	な し	な し	○
6	な し	な し	◎
7	な し	な し	◎
比較例 1	少しあり	少しあり	△
実施例 8	な し	な し	◎
ブランク	あ り	少しあり	×

[0069]

[Effect of the Invention] Moreover, the thermal-ink-transfer-printing material of this invention can carry out

to stability printing resolution is highly excellent in whose image quality at high speed, without producing the phenomenon, i.e., sticking, in which of the welding and the transit failure of a head and a film are encountered at the time of heating by the elevated-temperature thermal head by adding to the heat-resistant protective layer which prepared the processing agent for thermal-ink-transfer-printing material which used the fluorination alkyl group content ethylenic unsaturated monomer and the polyorgano siloxyl group containing ethylenic unsaturated monomer as the indispensable component in the ink layer and this film underside established in the base film and this film top face.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-185757

(43) 公開日 平成5年(1993) 7月27日

(51) Int. Cl. ⁵

識別記号

F I

B41M 5/40

8305-2H

B41M 5/26

G

審査請求 未請求 請求項の数 8 (全16頁)

(21) 出願番号 特願平4-4835

(22) 出願日 平成4年(1992) 1月14日

(71) 出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社
東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72) 発明者 田中 一義

大阪府堺市竹城台2-1-20-201

(72) 発明者 橋本 豊

大阪府堺市桃山台4-21-4-208

(72) 発明者 亀井 政之

大阪府堺市新金岡町3-4-1-201

(74) 代理人 弁理士 高橋 勝利

(54) 【発明の名称】 感熱転写材及び感熱転写材用処理剤

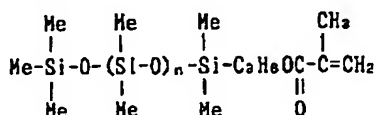
(57) 【要約】

【目的】 融着現象が起こりにくい、滑り性に優れた感熱転写材を得る。

【構成】 $C_8F_{17}SO_2N(C_3H_7)CH_2CH_2OCOC$
 $H=CH_2$ (A-2) と、下記ポリジメチルシロキシル
 基含有片末端メタクリレート (分子量5000) (B-9)
 とを重合せしめ、重量平均分子量 $M_w = 9000$ の
 共重合体を得た。この共重合体を感熱転写材用処理剤と
 して用い、これをエチルセルロースに混合し、上面にイ
 ンキ層が設けられたポリエステルフィルムの下面に塗布
 した後、乾燥して厚さ $1\mu m$ の耐熱保護層を有する感熱
 転写材を得た。

【化1】

B-9:



【効果】 融着現象が起こりにくい滑り性に優れた感熱転写材を得られた。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ベースフィルム、該フィルム上面に設けたインキ層及び該フィルム下面に設けた合成樹脂被覆層からなる感熱転写材において、前記合成樹脂層に、フッ素化アルキル基とポリオルガノシロキシル基とを有する合成樹脂が添加されていることを特徴とする感熱転写材。

【請求項 2】 合成樹脂が、フッ素化アルキル基とポリオルガノシロキシル基とポリオキシアルキレン基を有する合成樹脂である請求項 1 記載の感熱転写材。

【請求項 3】 合成樹脂が、フッ素化アルキル基とポリオルガノシロキシル基とポリオキシアルキレン基及びアルキル基とを有する合成樹脂である請求項 1 記載の感熱転写材。

【請求項 4】 アルキル基が、分岐したアルキル基である請求項 3 記載の感熱転写材。

【請求項 5】 フッ素化アルキル基含有エチレン性不飽和単量体 (A) と、ポリオルガノシロキシル基含有エチレン性不飽和単量体 (B) とを必須成分として重合してなる共重合体からなる感熱転写材用処理剤。

【請求項 6】 共重合体が、前記単量体 (A) と、単量体 (B) と、ポリオキシアルキレン基含有エチレン性不飽和単量体 (C) との共重合体である請求項 5 記載の感熱転写材用処理剤

【請求項 7】 共重合体が、前記単量体 (A) と、単量体 (B) と、単量体 (C) と、アルキル基含有エチレン性不飽和単量体 (D) との共重合体である請求項 5 記載の感熱転写材用処理剤。

【請求項 8】 請求項 5 記載の共重合体からなる感熱転写材用背面処理剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、熱印加により色材（感熱インキ）を転写する記録方式で用いる新規な感熱転写材及び感熱転写材用処理剤に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、情報産業の急速な発展に伴ない、種々に情報処理システムが開発され、また、それぞれの情報処理システムに適した記録方法及び、装置が開発、採用されている。このような記録方法の一つとして感熱記録方法は、使用する装置が軽量かつコンパクトで騒音はなく、操作性、保守性にも優れており、カラー化も容易であり、最近広く使用されている。

【0003】 かかる感熱転写材は、一般に基材の一方の面に熱転写層を形成してあるが、その熱転写層は熱転写記録装置のサーマルヘッドにて選択的に加熱されて熔融又は軟化せしめられることにより、記録紙に選択的に熱転写され、もって印字等の記録が行なわれるようになっている。より具体的には、記録紙と相対向するべき側面を偏平となしてその偏平側面の所定箇所に感熱転写材の

幅方向に沿うべき加熱部を突出形成した熱転写記録装置のサーマルヘッドを用い、その加熱部を前記感熱転写材に接触させて該感熱転写材の熱転写層を熔融又は軟化させてこれを記録紙に熱転写し、もって記録紙への印字等の記録が行なわれるようになっている。

【0004】 ところで、最近、印刷の高画質化や高速化に対する要求が深まっており、このような要求を満たすためには、解像度の高いドットパターンを極めて短い時間に転写することが必要とされている。解像度の高いドットパターンを得るためには各ドットの面積を小さくする必要があり、又短時間に転写するためには、(1) サーマルヘッドの温度を上げる、(2) 低融点又は低温昇華性染料を使用したインキ層とする、(3) ベースフィルムを薄くして熱伝導性を上げる、などの方法が考えられるが、(2)の方法はインキ層の安定性と印刷の信頼性の点で、(3)の方法はフィルムの強度やシワ発生の点でそれぞれ問題があり、(1)の方法であるサーマルヘッドの温度を上げることが有効な手段となり得る。また、ドット面積を小さくすると、面積当りの有効熱効率の点から、サーマルヘッドの温度を上げることが必要とされる。

【0005】 このように、高速化および高画質化の両面からサーマルヘッドの温度を一般に 300～400℃まで上げることが必要になるが、この温度においては、印字の際に基体シートがサーマルヘッドに融着する現象、いわゆるスティッキングが発生し、感熱転写材が走行不能になったり、甚だしい場合にはスティッキング部分から基体シートが破断することがある。

【0006】 スティッキングを回避しようとして基体シートの背面に耐熱保護層を設ける方法が提案されており、例えば、①表面に金属層や耐摩耗層として酸化ケイ素層を設ける方法（特開昭 57-74195号）②シリコンやエポキシ等の耐熱性樹脂層を設ける方法（特開昭 55-7467号）③常温で固体または半固体の界面活性剤等を添加した樹脂層を設ける方法（特開昭 57-129789号）、あるいは④滑性無機顔料を耐熱性樹脂層中に含有させた層を設ける方法（特開昭 56-155794号）等がある。

【0007】 しかし、上記①～④の方法では蒸着等の高価な工程を必要としたり、熱硬化のための熱エネルギーが多量であったり、十分な耐熱性を得るには長時間を費やしたり、印字の際の感熱転写シートの走行が滑らかでなかったり、滑剤を添加したものは印紙手段への汚物の付着があったり顔料の分散がよくないため印字が不鮮明になる等の欠点がある。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、このような問題を解決し、高温サーマルヘッドによる加熱時にヘッドとフィルムとの融着や走行障害が生じることなく、しかも解像度が高く画質の優れた印刷を高速で安

10

20

30

40

50

定に行ないうる感熱転写材並びに感熱転写材用処理剤を提供することにある。

【 0 0 0 9 】

【課題を解決するための手段】本発明の目的は、上記の如き従来技術の欠点を解決すべく鋭意研究の結果、感熱転写材のベースフィルム下面に設けた合成樹脂被覆層に、フッ素化アルキル基とポリオルガノシロキシル基とを有する合成樹脂を添加することにより、上記の如き問題点が解決できることを発見して本発明を完成するに至った。

【 0 0 1 0 】即ち、本発明はベースフィルム、該フィルム上面に設けたインキ層及び該フィルム下面に設けた合成樹脂被覆層からなる感熱転写材において、前記合成樹脂層にフッ素化アルキル基とポリオルガノシロキシル基とを有する合成樹脂が添加されていることを特徴とする感熱転写材、フッ素化アルキル基とポリオルガノシロキシル基とを有する合成樹脂からなる感熱転写材用処理剤に関する。

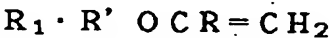
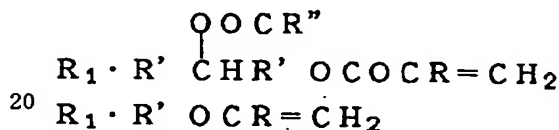
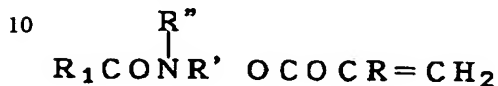
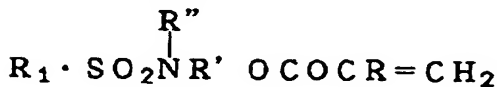
【 0 0 1 1 】本発明に係るフッ素化アルキル基含有エチレン性不飽和単量体 (A) としては、公知慣用のものがいずれも使用できるが、例えばフッ素化脂肪族基を有する (メタ) アクリレート、ビニルエステル、ビニルエーテル、マレート、フマレート、 α -オレフィン等を挙げることができる。尚、(メタ) アクリレートは、メタアクリレート、アクリレート、フルオロアクリレートを総称するものとする。

【 0 0 1 2 】単量体 (A) のフッ素化脂肪族基としては例えば炭素原子数 3 ~ 21 のパーフルオロアルキル基またはパーフルオロアルケニル基が挙げられ、直鎖状、分岐状、環状またはこれらを組み合わせたもののいずれでもよい。更にフッ素化脂肪族基はその主鎖中に酸素原子または窒素原子の介入したものであってもかまわない。

【 0 0 1 3 】フッ素化アルキル基含有エチレン性不飽和単量体 (A) は、例えば次のような一般式で示すことができる。

【 0 0 1 4 】

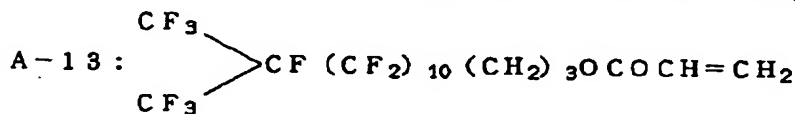
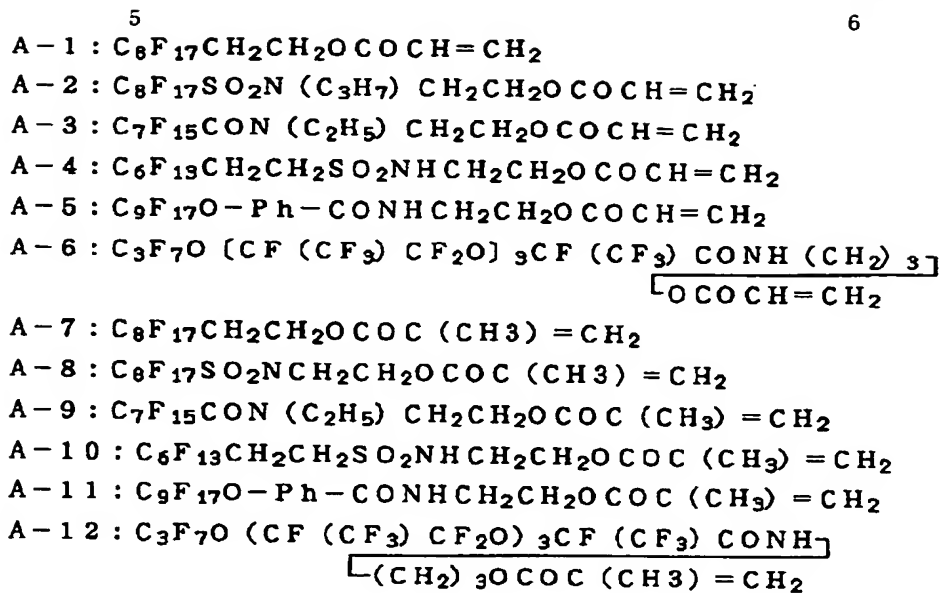
【化 1】



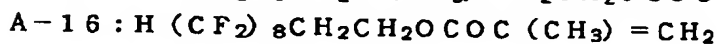
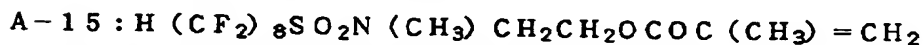
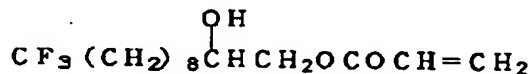
【 0 0 1 5 】〔但し、 R_1 は炭素原子数 3 ~ 21 のパーフルオロアルキル基を示し、R は水素原子またはメチル基を示し、 R' は炭素原子数 1 ~ 10 のアルキレン基を示し、 R'' は水素原子または 1 ~ 10 のアルキル基を示し、Ph はフェニル基を示す。〕このような単量体 (A) として、具体的には例えば次の如きものが挙げられる。

30 【 0 0 1 6 】

【化 2】



A-14:



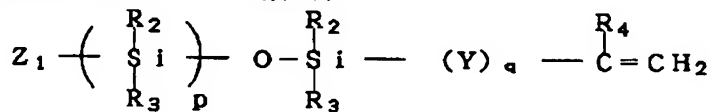
【0017】また、これら単量体(A)としては、フッ素化アルキル基としてパーフルオロアルキル基を含有し、フッ素原子含有量が5~80重量%、中でも10~70重量%のフッ素化アルキル基含有エチレン性不飽和単量体が好ましい。

【0018】本発明に係るポリオルガノシロキシル基含有エチレン性不飽和単量体(B)とは公知慣用のものがいずれも使用できるが、例えば、ポリシロキサン類の片

末端あるいは両末端に2価の連結基を介してビニル基、アクリロイル基、あるいはメタクリロイル基、フルオロアクリロイル基のいずれかが連結されたものであればいずれでも良く、例えば具体的には次のような一般式で示される。

【0019】

【化3】

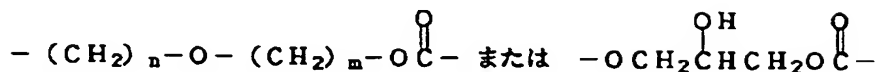
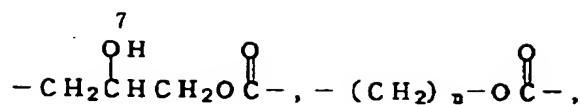


【0020】〔式中、R₂及びR₃は炭素数1~20のアルキル基またはフェニル基で、それらは同一でも異なつていても良く、またシロキサン単位毎に同一でも異なつていても良く、pは3~520の整数であり、qは0ま

たは1であり、Yは2価の連結基で、

【0021】

【化4】

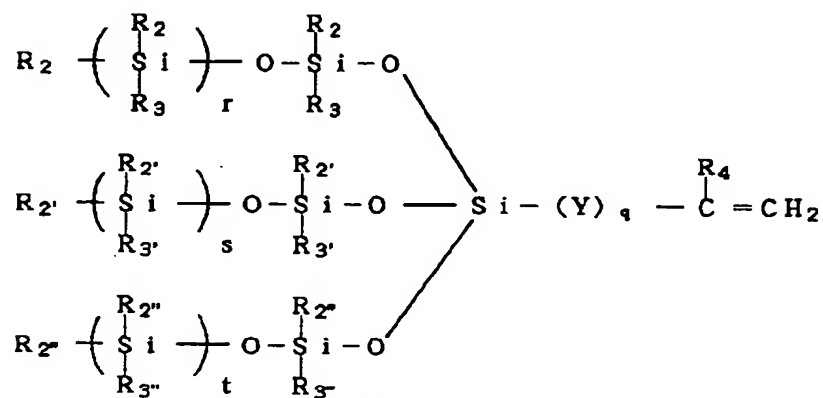


〔但し、 n, m は2~6の整数である。〕であり、 R_4 は水素原子、メチル基またはフッ素原子であり、 Z_1 はメチル基、フェニル基、または $\text{CH}_2=\text{C}-(Y)_q$ である。〕にて表わされる化合物、

【0022】または一般式

【化5】

【0023】



【0024】〔式中、 R_2, R_2', R_3, R_3' は炭素数1~20のアルキル基またはフェニル基で、これらは同一でも異なっても良く、またシロキサン単位毎に同一でも異なっても良く、 r, s, t は1~20の整数で、これらは同一でも異なっても良く、 Y, q, R_2, R_3, R_4 は前記と同意義である。〕にて表わされ

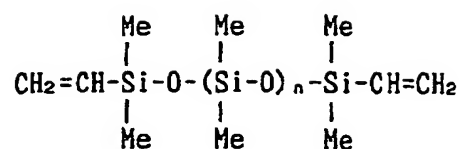
る化合物が挙げられる。

【0025】単量体(C)のうちのポリジメチルシロキシル基含有エチレン性不飽和単量体のより具体的なものとしては、以下の如きものが例示される。

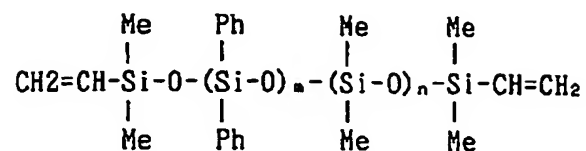
【0026】

【化6】

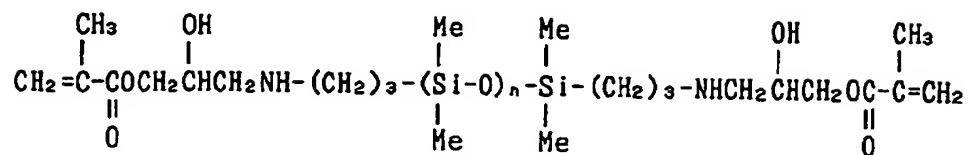
B - 1 :



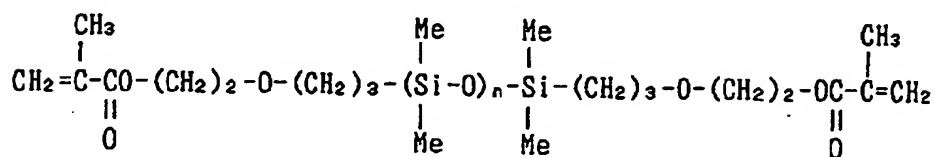
B - 2 :



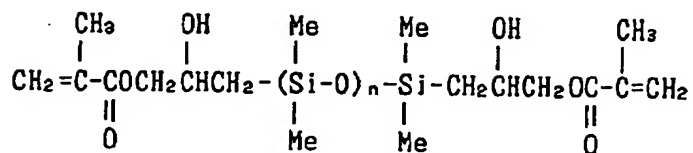
B - 3 :



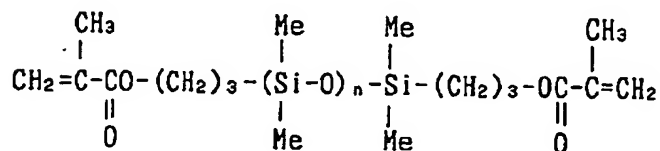
B - 4 :



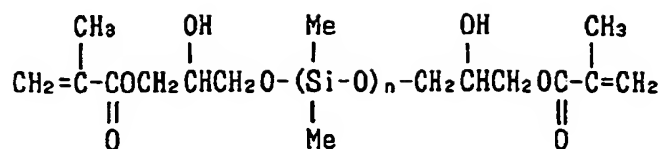
B - 5 :



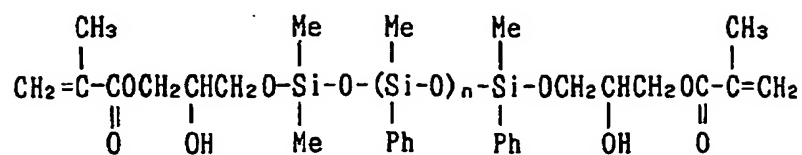
B - 6 :



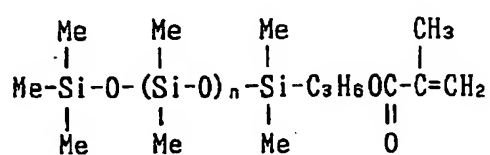
11
B - 7 :



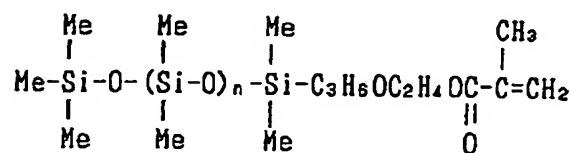
B - 8 :



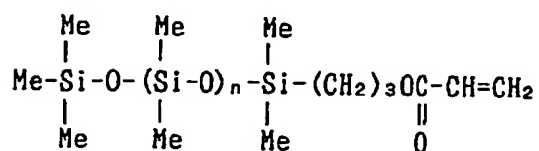
B - 9 :



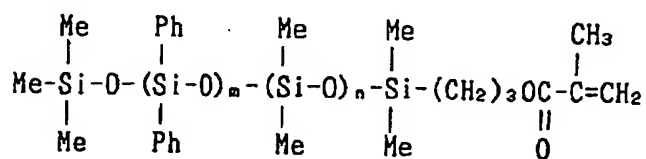
B - 10 :



B - 11 :

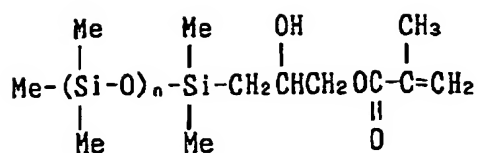


B - 12 :

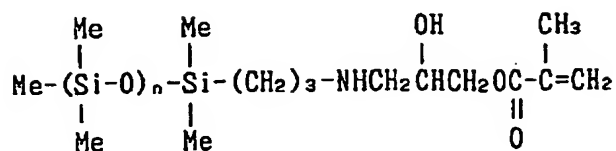


13

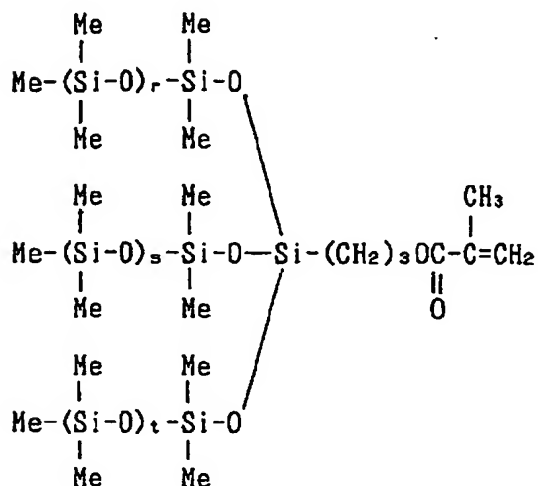
B - 1 3 :



B - 1 4 :



B - 1 5 :

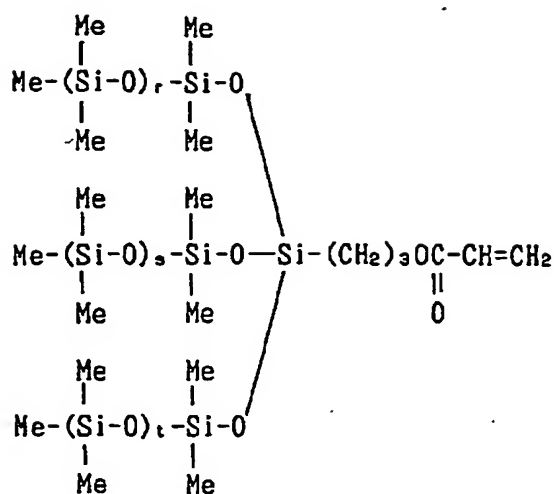


【 0 0 2 9 】

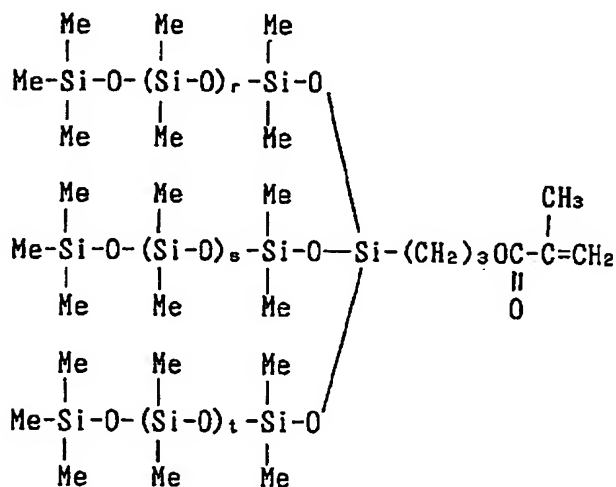
【 化 9 】

14

B - 1 6 :



B - 1 7 :



【 0 0 3 0 】 但し、Me, Phはそれぞれメチル基、フェニル基を表す。これら単量体 (B) としては、ビニル基、アクリロイル基、メタクリロイル基フルオロアクリロイル基のいずれでも可能であるが、重合反応性の点でのアクリロイル基またはメタクリロイル基が優れているため、これらを含むものが特に好ましい。

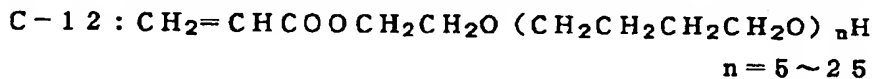
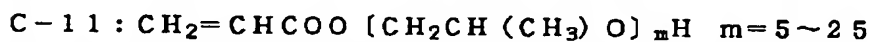
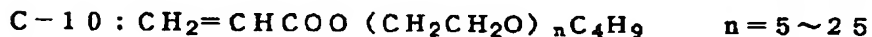
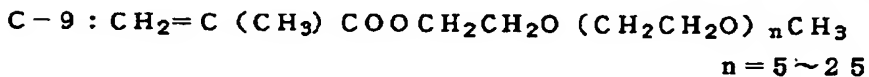
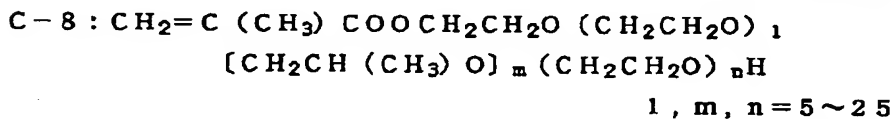
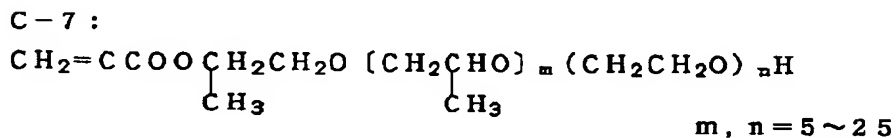
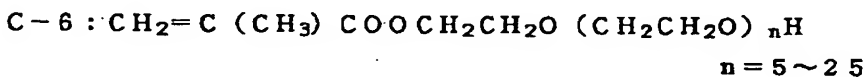
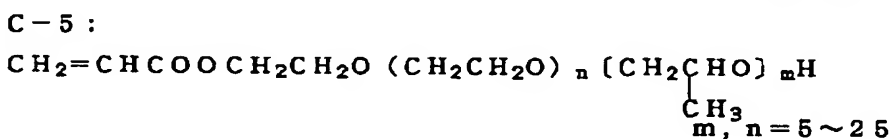
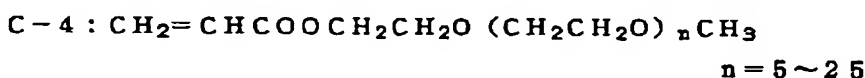
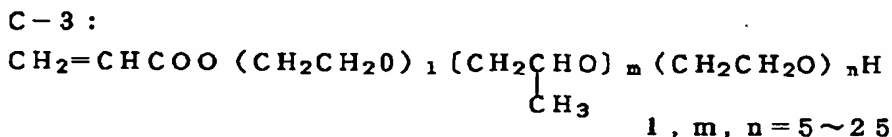
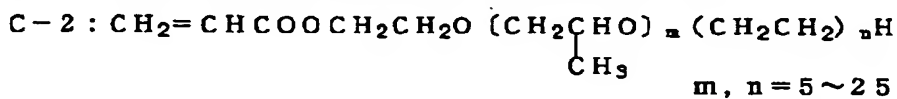
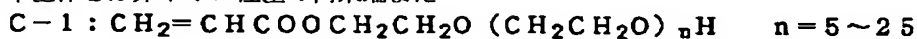
40 【 0 0 3 1 】 本発明の感熱転写材用処理剤における共重合体の重合割合は特に制限されないが通常単量体 (A) 100重量部当り、単量体 (B) 10～150重量部、中でも得られる共重合体の耐熱性、及び感熱転写リボン走行時の滑性に優れる点で特に30～100重量部であることが好ましい。

【 0 0 3 2 】 本発明の感熱転写材用処理剤は、単量体 (A) と単量体 (B) のみの共重合体であっても良いが、単量体 (A) と (B) とからなる共重合体より基材であるベースフィルムへの塗布時のレベリング性をより高度にするためには、前記単量体 (A) と単量体 (B)

50

とともにポリオキシアルキレン基含有エチレン性不飽和単量体(C)を併用して重合せしめた共重合体が好ましい。単量体(C)の共重合割合は特に制限されないが、単量体(A)100重量部当り通常50~200重量部用いることが好ましい。

【0033】本発明に係るポリオキシアルキレン基含有エチレン性不飽和単量体とは非イオン性基の両末端また



【0035】

【化11】

は片末端にエチレン性不飽和二重結合を併有する単量体であり、例えばポリオキシアルキレン基と両末端または片末端にエチレン性不飽和二重結合を併有する単量体が例示される。

【0034】

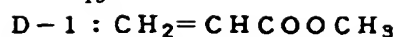
【化10】

18

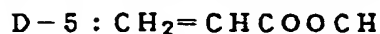
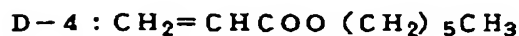
30

【化 1 2】

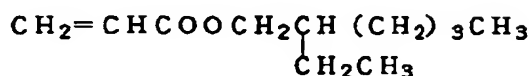
19



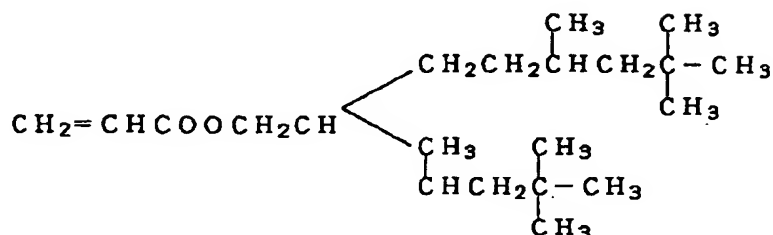
D-3:



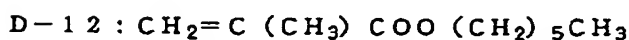
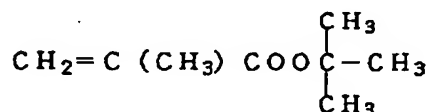
D-6:



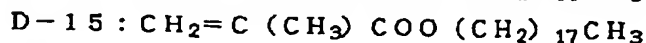
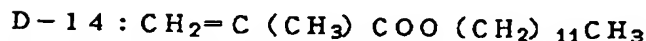
D-9:



D-11:



D-13:



【0040】これら単量体(D)としては、炭素原子数 40 8~12のアルキル基を含有するエチレン性不飽和単量体が好ましく、中でも分岐状のアルキル基を含有するエチレン性不飽和単量体が特に好ましい。

【0041】単量体(D)の共重合体割合は特に制限されないが、単量体(A)100重量部当り通常100~250重量部、中でも合成樹脂被覆層の耐熱性に優れ且つ充分な低起泡性が得られる点で150~220重量部用いることが好ましい。

【0042】全ての点で格段に優れた効果を奏する感熱転写材を得る場合は、これら単量体(A)~(D)をす 50

べて使用して重合した四元共重合体、あるいは単量体(A)~(D)の成分をすべて2種以上または任意の成分を2種以上用いて重合せしめた多元共重合体からなる感熱転写材用処理剤を用いるのが好ましい。

【0043】本発明の感熱転写材用処理剤は前記単量体(A)、(B)、(C)および(D)を塊状重合、溶液重合、懸濁重合、乳化重合等の公知慣用の方法が適用でき、特に重合方法を限定するものではないが、有機溶剤中で必要に応じてラジカル開始剤、光増感剤及び連鎖移動剤を用いて該単量体(A)、(B)、(C)及び(D)を共重合せしめる溶液重合が目的とする感熱転写材用

処理剤が直接製造され得ることから製造法の中でも特に好ましい。このようにして得られる共重合体は、通常ポリスチレン換算で1000以上、中でも5000~100000の重量平均分子量を有していることが好ましい。

【0044】共重合に際し、必要に応じて用いられるラジカル開始剤としては、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスイソバレロニトリル、ベンゾイルパーオキシド、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等が、光増感剤としては、例えばベンゾフェノン、アセトフェノン、ベンゾイン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-1-オン等が、連鎖移動剤としては、例えばラウリルメルカプタン、ドデシルメルカプタン、チオグリコール酸オクチル、パーフルオロオクチルエチルメルカプタン等が挙げられる。

【0045】溶剤としては、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、ジメチルエーテル、メチルエチルエーテル等のエーテル類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、クロロホルム、ジクロロエタン、パークロロエチレン、四塩化炭素等の塩素系溶剤類、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ターペン、ケロシン等の脂肪族炭化水素類、トルエン、キシレン、ベンゼン等の芳香族炭化水素類等が挙げられる。

【0046】本発明に用いられるベースフィルムとしては従来公知のベースフィルムがそのまま用いられ、特に制限されるものではなく、例えばポリアミド（例えばポリエチレンテレフタレート）、ポリアミド、ポリカーボネート、セルロースエステル、ナイロン、ポリエーテル、ポリアセタール、ポリオレフィン、ポリイミド、ポリフェニレンサルファイド、ポリプロピレン、ポリスルホン、弗素ポリマー、コンデンサー紙、グラシン紙等の厚さ1~50 μ mのフィルムが挙げられる。

【0047】ベースフィルム上面に設けられるインキ層としては、例えば熱溶融性インキ層や熱昇華性インキ層等の従来公知のものがそのまま用いられ、特に制限されるものではない。

【0048】熱溶融性インキ層は前述の如きベースフィルムの方の表面に、染料または顔料の如き着色剤を含むワックスからなる感熱溶融転写層形成用インキを用意し、該インキからなる感熱溶融転写層を形成することによって得られる。

【0049】該インキは、適当な融点をもったワックス類、例えばパラフィンワックス、マイクロクリスタリン

ワックス、カルナウバワックス、ウレタン系ワックス等をバインダーとし、カーボンブラックや各種の染料、顔料などの着色剤を配合し、分散してなるものである。

【0050】また、熱昇華性インキ層に関しても前述の如きベースフィルムの方の表面に、従来公知の方法、即ち昇華転写性の染料とバインダー樹脂とを適当な溶媒中に溶解または分散させて塗工液を調製し、該塗工液を前記ベースフィルムの方の面に塗布、乾燥して感熱昇華転写層を形成することによって得られる。このような感熱昇華転写層の形成に有用である染料としては、従来感熱昇華転写フィルムに使用されている昇華性染料はいずれも使用できる。具体的には、分散染料、塩基性染料、油性染料等が用いられる。また、上記の染料とともに用いるバインダー樹脂としてはこのような目的に従来公知であるバインダー樹脂がいずれも使用することができ、通常耐熱性が高く、しかも加熱された場合に染料の移行を妨げないものが選択され、例えば、ポリアミド系樹脂、ポリアステル系樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアクリル樹脂、ポリビニルピロリドン等のビニル系樹脂、セルロース系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、石油系樹脂、ノボラック型フェノール樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂等が用いられる。

【0051】本発明の感熱転写材用処理剤は、ベースフィルム下面の合成樹脂被覆層単独、ベースフィルム上面のインキ層と下面の合成樹脂被覆層の両層、ベースフィルム上面のインキ層単独の添加のいずれでもよいが、前記2者の添加形態が好ましい。

【0052】本発明の感熱転写材用処理剤は前述のバインダー用ワックス及びバインダー用樹脂100重量部当り0.1~30重量部、好ましくは0.5~10重量部添加することにより、ベースフィルムへの塗工時のレベリング性、顔料または染料の分散性、及び印字の際の記録紙とインクリボン間の滑り性を従来に比して更に向上させることができる。

【0053】本発明に用いられる耐熱性保護膜としては、従来公知であるシリコン樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂、弗素樹脂、ポリイミド樹脂、ニトロセルロース等の合成樹脂がいずれも使用できる。もちろん合成樹脂は単独でも異なる2種以上の混合物であってもよい。耐熱性保護膜は、それを形成させるための合成樹脂に、前述のフッ素化アルキル基含有エチレン性不飽和単量体(A)とポリオルガノシロキシル基含有エチレン性不飽和単量体(B)とを必須成分とした共重合体に代表される、フッ素化アルキル基とポリオルガノシロキシル基とを有する合成樹脂を添加したもので構成すべきであり、それを薄膜となるようベースフィルムに設ければよい。勿論該共重合体を主成分として構成されたもので薄膜となるように設けてもよい。

【0054】かかる薄膜は上述の如き樹脂を主成分とす

るワニスをベースフィルムに塗布し、加熱して形成されるか、またはそれらのフィルムをベースフィルムにラミネートとして形成されるものである。本発明の感熱転写材用処理剤の添加量は、主成分である合成樹脂 100 重量部に対して 0.1~50 重量部添加するのが好ましく、中でも得られる耐熱性保護膜の耐熱性、滑性、非ブロッキング性、レベリング性に優れる点で 0.5~20 重量部添加せしめるのが特に好ましい。かくして得られる耐熱性保護膜はブロッキング性がなく、またサーマルヘッドの発熱温度がベースフィルムの軟化点以上になつても軟化することがないか、あるいは軟化溶解してもサーマルヘッドへ融着しにくい性質を有する。

【0055】本発明の感熱転写材はタイプライターリボン状およびラインプリンターの如き広巾のテープ状など、任意の形状で利用できる。

【0056】

【実施例】次に、本発明を実施例、比較例により更に詳細に説明する。但し、本発明の範囲は、下記実施例により何等限定されるものではない。

【参考例】この例では本発明の共重合体を製造するための典型的な方法を、パーフルオロアルキル化合物、ポリジメチルシロキシル基含有片末端メタクリレート（分子量 5000）の二元共重合体の具体例にて説明する。

【0057】ガラス製反応容器（内容積 500ml）中に $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_7)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ (A-2) 61g、ポリジメチルシロキシル基含有片末端メタクリレート（分子量（以下、M. W. と略す）5000 (B-9)）33g、イソプロピルアルコール（以下、IPA と略す）400g を入れ、窒素雰囲気下で攪拌しつつ 50℃ まで昇温し、系内を均一にする。次にラウリルメルカプタン 6.0g、アゾビスイソブチロニトリル 3.0g を加え、30 分間で 75℃ まで昇温を行い、同温度にて 7 時間共重合反応せしめる。得られた共重合体の不揮発分は 20.1 重量%であった。この共重合体のゲルパーミネーションクロマトグラフによるポリスチレン換算分子量は $M_w=9000$ であった。（この共重合体を共重合体 1 とする。）以下、第 1 表及び第 2 表に示された単量体を所定量用いて、上記と同様にして、それぞれの共重合体を得た。各種単量体 (A) ~ (D) を第 1 表及び第 2 表に示す割合で用いた以外は共重合体 1 と同様にして共重合体溶液を得た。必要に応じて IPA を更に加え、不

揮発分 20 重量%に調節した。それら重合体の分子量測定の結果を第 1 表及び第 2 表に記した。これらの共重合体を感熱転写材用処理材として用いる。

【0058】

【表 1】

第 1 表

参考例	共 重 合 体 組 成	共重合体の重量平均分子量 (M_w)	共重合体の番号
1	A-2/B-9 (M. W. 5000) = 65/35	8000	1
2	A-2/B-9 (M. W. 5000)/C-9 = 40/20/40	10000	2
3	A-2/B-9 (M. W. 5000)/C-9/D-6 = 20/10/30/40	13000	3
4	A-2/B-9 (M. W. 5000)/C-9/C-18/D-6 = 20/10/25/5/40	16000	4

【0059】

【表 2】

第 2 表

参考例	共 重 合 体 組 成	共重合体の重量 平均分子量 (M_w)	共重合体 の番号
5	A-1/B-10 (M. W. 2000) =70/30	7 5 0 0	5
6	A-6/B-4 (M. W. 2000)/C-1 =50/10/40	1 1 0 0 0	6
7	A-13/B-2 (M. W. 5000)/C-10 =40/15/45	1 3 0 0 0	7
8	A-2/B-9 (M. W. 5000)/C-6/D-11 =20/10/40/30	9 5 0 0	8
9	A-1/B-1 (M. W. 5000)/B-9 (M. W. 1000)/C-2/D-7 =25/5/10/30/30	1 5 0 0 0	9
10	A-12/B-15 (M. W. 2000)/C-14/D-5/D-14 =30/10/20/20/15	1 4 0 0 0	10
11	A-2/B-9 (M. W. 5000)/C-17/C-18/D-6/D-10 =20/10/25/5/35/5	1 8 0 0 0	11

【0060】実施例1

厚さ9 μ mのポリエステルフィルムの上面に下記組成を有する感熱転写性インキ組成物を塗布し、乾燥して厚さ

(成分)

カルナバワックス

パラフィンワックス (融点65℃)

酸化ワックス

ワセリン

カーボンブラック

(重量部)

20

30

10

10

20

ついで前記ポリエステルフィルムの下面に下記組成を有する樹脂組成物を塗布し、乾燥して厚さ1 μ mの耐熱保

(成分)

エチルセルロース

共重合体1

トルエン

エタノール

(重量部)

10

0.5

40

30

4 μ mのインキ層を得た。

【0061】

護層を有する感熱転写材を得た。

【0062】

実施例 2 ～ 4

共重合体 1 に代えて共重合体 2 ～ 4 をそれぞれ耐熱保護層に添加したほかは実施例 1 と同様にして感熱転写材を得た。

【0063】尚、実施例 2 の処理剤は、実施例 1 のそれに比べてレベリングに優れていた。実施例 3 の処理剤は、実施例 2 のそれに比べてさらにレベリング性に優れ、かつ泡切れにも優れていた。実施例 4 の処理剤は、実施例 3 のそれに比べてよりレベリング性、泡切れ性に優れていた。

実施例 5

共重合体 1 に代えて共重合体 5 を耐熱保護層に添加したほかは実施例 1 と同様にして感熱転写材を得た。

実施例 6

共重合体 1 に代えて共重合体 9 を耐熱保護層に添加したほかは実施例 1 と同様にして感熱転写材を得た。ここで用いた処理剤は、レベリング性及び泡切れ性にかなり優れていた。

実施例 7

共重合体 1 に代えて共重合体 11 を耐熱保護層に添加したほかは実施例 1 と同様にして感熱転写材を得た。ここで用いた処理剤は、レベリング性及び泡切れ性にかなり優れていた。

【0064】尚、共重合体 6, 7, 8, 10 についても上記実施例と同様にして感熱転写材を作製し同様の試験を行ったが、いずれの感熱転写材も実施例 1 のそれと同等ないしは、それより優れた転写画像が得られた。

比較例 1

10

共重合体 1 を耐熱保護層に添加しなかったほかは実施例 1 と同様にして感熱転写材を得た。

実施例 8

実施例 4 におけるインキ層及び耐熱保護層の成分の両方に共重合体 4 を 0.5 重量部添加したほかは実施例 1 と同様にして感熱転写材を得た。ここで用いた処理剤は、レベリング性及び泡切れ性にかなり優れていた。

【0065】これら実施例 1 ～ 8 及び比較例 1 で得た各感熱転写材のスティッキング、感熱転写材下面の汚れ、転写画像の鮮明度を評価した。その結果を第 3 表に示す。スティッキングはテキサスインスツルメンツ社製のサーマルプリンター (PO-1000) を用いて印字速度 60 字/秒で印字したとき、加熱ヘッドが円滑に駆動するか否かを観察した。

【0066】インキ層による感熱転写材下面の汚れは各感熱転写材を 50℃、100g/cm² 荷重で 10 時間放置したのち観察した。尚、比較用 (ブランク) として、耐熱保護層を設けなかったほかは実施例 1 と同様にして得た感熱転写材を用いた。

20

【0067】転写画像の鮮明度は、走査型電子顕微鏡により印字ドットの様子を観察した。評価は次の基準に従って行なった。

印字ドットが極めて鮮明なもの：◎

印字ドットが鮮明なもの：○

印字ドットにやや滲みのあるもの：△

印字ドットが不鮮明なもの：×

【0068】

【表 3】

第 3 表

	スティッキング	インキ層による 下面の汚れ	転写画像
実施例 1	なし	なし	○
2	なし	なし	○
3	なし	なし	○
4	なし	なし	◎
5	なし	なし	○
6	なし	なし	◎
7	なし	なし	◎
比較例 1	少しあり	少しあり	△
実施例 8	なし	なし	◎
ブランク	あり	少しあり	×

【0069】

【発明の効果】本発明の感熱転写材はフッ素化アルキル基含有エチレン性不飽和単量体とポリオルガノシロキシ

50

ル基含有エチレン性不飽和単量体とを必須成分とした感熱転写材用処理剤をベースフィルム、該フィルム上面に設けたインキ層及び該フィルム下面に設けた耐熱保護層

へ添加することにより、高温サーマルヘッドによる加熱時にヘッドとフィルムとの融着や走行障害が起こる現象、即ちスティッキングを生じることなく、しかも解像

度が高く画質の優れた印刷を高速度で安定に行いうるものである。